

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2000-513480  
(P2000-513480A)

(43) 公表日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

H 0 1 M 4/86  
8/10

H 0 1 M 4/86  
8/10

B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平9-520157  
(86) (22) 出願日 平成8年11月26日 (1996.11.26)  
(85) 翻訳文提出日 平成10年5月28日 (1998.5.28)  
(86) 国際出願番号 PCT/EP96/05206  
(87) 国際公開番号 WO97/20358  
(87) 国際公開日 平成9年6月5日 (1997.6.5)  
(31) 優先権主張番号 19544323.3  
(32) 優先日 平成7年11月28日 (1995.11.28)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CA, CN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, US

(71) 出願人 ヘキスト・リサーチ・アンド・テクノロジー・ドイチュラント・ゲーエムベーハー・ウント・コンパニー・カーゲー  
ドイツ連邦共和国デー—65926 フランクフルト・アム・マイン (番地なし)  
(71) 出願人 マグネートーモトーア・ゲーエムベーハー  
ドイツ連邦共和国デー—82304 シュタルンベルク, ポストファッハ 1463  
(72) 発明者 コシャニー, アルトゥール  
ドイツ連邦共和国デー—82343 ベッキング, リンデンベルク 56  
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質膜型燃料電池用ガス拡散電極

(57) 【要約】

導電性、疎水性、およびガス透過性を有する少なくとも1層のガス拡散層を含み、バルク伝導率が10 mS/cm以上の少なくとも1種の導電性物質を含浸させた機械的に安定な担体物質を含むとくに安価で、均質かつ多孔質のガス拡散電極が製造される。このガス拡散電極は触媒活性層で被覆することができる。本発明の電極は燃料電池および電解セルにとくに適している。

**【特許請求の範囲】**

1. 導電性、疎水性、およびガス透過性を有する少なくとも1層のガス拡散層を含むガス拡散電極であって、該ガス拡散層が、 $10\text{ mS/cm}$ 以上のバルク伝導率を有する少なくとも1種の導電性物質で含浸された機械的に安定な担体物質を含むガス拡散電極。

2. 該ガス拡散電極が少なくとも1層のガス拡散層を含み、その層中において機械的に安定な該担体物質が不織布、織布、または紙である請求項1記載のガス拡散電極。

3. 該機械的に安定な担体物質が、炭素繊維、ガラス繊維、または有機ポリマーを含む繊維を含む請求項2記載のガス拡散電極。

4. 該機械的に安定な担体物質が単位面積当たり $150\text{ g/m}^2$ 未満の重量を有する請求項1～3のいずれかに記載のガス拡散電極。

5. 該担体物質が20～99.9%の範囲の開放気孔率を有する請求項1～4のいずれかに記載のガス拡散電極。

6. 該導電性物質が炭素および／または金属を含む請求項1～5のいずれかに記載のガス拡散電極。

7. 1～4層のガス拡散層を含む請求項1～6のいずれかに記載のガス拡散電極。

8. 触媒活性層を含む請求項1～7のいずれかに記載のガス拡散電極。

9. 該触媒活性層が

a) 少なくとも1種の触媒活性物質および

b) 1種以上のイオン導電性ポリマーおよび、必要ならば、

c) 1種以上の疎水性物質

を含む請求項8記載のガス拡散電極。

10. 該触媒活性物質が、遷移族VIIIの少なくとも1種の金属、または遷移族VIIIの1種以上の金属ととくに遷移族IVの金属との合金である請求項9記載のガス拡散電極。

11. 触媒活性物質対イオン導電性ポリマーの質量比が1:100～100:1の範囲にある請求項9または10のいずれかに記載のガス拡散電極。

12. 該担体物質からの距離が大きくなるにつれて、該触媒層に対して垂直方向の該触媒活性物質濃度が減少し、かつ該イオン導電性ポリマー濃度が増大する請求項9～11のいずれかに記載のガス拡散電極。

13. 導電性メッシュによって機械的に補強される請求項1～13のいずれかに記載のガス拡散電極。

14. 該導電性メッシュが金属メッシュであるかまたは金属被覆ポリマーを含む請求項13記載のガス拡散電極。

15.  $100\text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下の表面電気抵抗を有する請求項1～14のいずれかに記載のガス拡散電極。

16. 導電性、疎水性、およびガス透過性を有する少なくとも1層のガス拡散層を含むガス拡散電極の製造方法であって、該方法が下記の

- a) 導電性物質および少なくとも1種の液体を含む懸濁液を調製し、
- b) 結合剤物質および少なくとも1種の液体から1種以上の懸濁液または溶液を調製し、
- c) 工程a)で調製した該懸濁液と工程b)で調製した少なくとも1種の懸濁液とを激しく混合し、
- d) 機械的に安定な担体物質に工程c)で調製した該混合物を含浸させ、
- e) 該含浸担体物質を乾燥し、
- f) 該含浸担体物質を少なくとも200℃の温度で焼結する

工程を含む方法。

17. 該導電性物質が $10\text{ mS}/\text{cm}$ 以上の電氣的バルク伝導率を有する請求項16記載のガス拡散電極の製造法。

18. 該ガス拡散電極が少なくとも1層のガス拡散層を含み、その層中における機械的に安定な該担体物質が不織布、織布または紙である請求項16または17記載のガス拡散電極の製造法。

19. 機械的に安定な該担体物質が単位面積当たり $150\text{ g}/\text{m}^2$ 未満の重量を有する請求項16～18のいずれかに記載のガス拡散電極の製造法。

20. 該工程d)およびe)を一回以上繰り返す請求項16～19のいずれか

に記載のガス拡散電極の製造法。

21. 1層以上の焼結ガス拡散層を、最高500バールの圧力および最高400℃の温度において相互に押し付ける請求項16～20のいずれかに記載のガス拡散電極の製造法。

22. 工程a)で調製した該懸濁液が該表面張力を低下させる物質を含む請求項16～21のいずれかに記載のガス拡散電極の製造法。

23. 該結合剤物質と該導電性物質とを1:100～100:1の質量比で使用する請求項16～22のいずれかに記載のガス拡散電極の製造法。

24. ガス拡散電極の1つの表面に触媒活性層を被覆する方法であって、その被覆方法が次の

a) 少なくとも1種の触媒活性物質と、溶解または懸濁させた1種以上のイオン導電性ポリマーとを激しく混合し、

b) 工程a)で調製した該懸濁液を該ガス拡散電極の1つの表面に適用し、

c) 適用した該層を乾燥する

工程を含む方法。

25. 請求項1～15のいずれかに記載のガス拡散電極を使用する請求項24記載の方法。

26. 工程a)で調製した該懸濁液の適用前に該懸濁液の一部を蒸発させる請求項24または25記載の方法。

27. 該工程b)およびc)を一回以上繰り返す請求項24～26のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 高分子電解質膜型燃料電池用ガス拡散電極

本発明はガス拡散電極さらにその製造方法、該ガス拡散電極を触媒活性層で被覆する方法ならびに燃料電池および電解セル用のその使用に関する。

高分子電解質膜型燃料電池において、ガス拡散電極は高分子電解質膜と集電装置、たとえばバイポーラ板 (bipolar plate; bipolar plates) との間の電極として用いられる。ガス拡散電極は膜中で生成した電流を遠くに伝導させる作用を有し、また反応ガスを触媒層から拡散させることができなければならない。さらに反応中にできた水をガス拡散電極の細孔から溢れないようにし、したがって触媒活性層へのガスの移行を阻止するためにガス拡散電極は少なくとも膜に面する層においてははたして水性である必要がある。多くの用途、たとえば宇宙旅行や自動車における使用においてセルスタック (cell stack; cell stack) を作るのに用いられる材料は軽量で場所をあまり取らず、それにもかかわらず機械的安定性の大きいことも重要である。材料の極めて安価な生産は常に興味がある。

このようなガス拡散電極に対して典型的には、経費のかかる熱処理 (200℃を上回るまで) によってつくる黒鉛化布または黒鉛化紙を含む材料が用いられている (E-Tek, Inc. 1995 Catalogue, E-Tek, Inc. Natick, MA 01760, USA)。黒鉛化布を含むガス拡散電極は酸素、とくに低圧の大気中の酸素を十分に拡散させず、またさらに比較的重いことが多い。この高密度の構造は、繊維方向と直角の布が十分な機械的強度および十分に高い伝導率を得るのに必要である。この製造には、対応して高エネルギー消費および高価格をもたらす高温と正確な反応方法が必要である。黒鉛化紙はもろくて可撓性がなく、また紙の細孔構造が固定して、それを変えようとすれば伝導率に影響を与えるという欠点がある。

燃料電池に対して十分に導電性がある疎水性で多孔質の担体物質、触媒活性がなく電子導体物質を含む中間層、および触媒活性層を含むガス拡散電極も公知で

ある (EP-A-0 687 023)。この場合に触媒活性がない中間層は電

子ー導電性イオノマーおよびプロトンー導電性イオノマーの混合物を含む。0.21 mg/cm<sup>2</sup>の白金充填量、1.25バール（絶対）のH<sub>2</sub>圧力、および1.8バール（絶対）の空気圧力において、前記ガス拡散電極を用いる燃料電池は0.6 Vのセル電圧において200 mW/cm<sup>2</sup>の最高出力または163 mW/cm<sup>2</sup>の出力を得るにすぎない（実施例2の表）。

本発明の目的は、経費が掛からないが機械的に安定であり、酸素、とくに低過圧下にある空気からの酸素を容易に拡散させ、また必要な高伝導率を有し、かつ機械的に安定ではな水性があるガス拡散電極を提供することにある。

本発明の別の目的はこのようなガス拡散電極の製造法を提供することにある。

また本発明の目的は、ガス拡散電極を触媒活性層で被覆する方法を提供し、かつ燃料電池や電解セルにおける本発明のガス拡散電極の使用を示すことにある。

これらの目的は、請求項1記載のガス拡散電極、請求項16記載のガス拡散電極の製造法、請求項24記載のガス拡散電極の被覆法、および請求項30記載のガス拡散電極の使用によって達成される。この発明の有利な態様は対応する下位概念クレーム中に記載されている。

図1は本発明による高分子電解質膜型燃料電池を示す。

本発明によるガス拡散電極は燃料電池、とくに高分子電解質膜型燃料電池、および高分子電解質膜型電解セル用に適する。高分子電解質型燃料電池において、本発明のガス拡散電極はアノードとしてのみならずカソードとしても使用することができる。本発明のガス拡散電極は、燃料として水素を用い、酸化剤として空気を用い、外界圧力を上回ること0.5バール未満、好ましくは外界圧力を上回ること0.1バール未満の低圧において操作される高分子電解質膜型燃料電池においてとくに好適に用いることができる。

本発明のガス拡散電極は、10 mS/cm以上のバルク伝導率（Bulkleitfähigkeit; bulk conductivity）を有する少なくとも1種の導電性物質を含浸させている機械的に安定な担体物質を含む少なくとも1つのガス拡散層を含む。これに関して、「含浸」という用語は、担体物質の細孔（繊維間のすきまにある空間）が導電性物質で実質的に均質に充填されて

いることを意味する。好ましい態様では本発明のガス拡散電極は1ないし4個のガス拡散層を含む。

本発明のガス拡散電極として用いられる出発物質は極めて軽く、必ずしも導電性を必要としないが機械的に安定な、たとえば不織布、紙、または織布の形態の繊維を含む担体物質である。担体物質は好ましくは炭素繊維、ガラス繊維、または有機ポリマー、たとえば、二三例を挙げるとポリプロピレン、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）、ポリフェニレンスルフィド、またはポリエーテルケトン類がある。特に好適な物質は単位面積当たりの重量が $150\text{ g/m}^2$ 未満、好ましくは単位面積当たりの重量が $10\sim 100\text{ g/m}^2$ の物質である。担体物質として炭素物質を用いる場合には、炭素化または黒鉛化繊維からなり、好ましい範囲の単位面積当たりの重量を有する不織布がとくに適当である。該物質の使用は2つの利点を与える。すなわち、第1に非常に軽く、また第2に大きな開放気孔率（*offene Porosität; open porosity*）を有する。好ましく用いられる担体物質の開放気孔率は $20\sim 99.9\%$ 、好ましくは $40\sim 99\%$ の範囲にあり、したがって他の物質を容易に充填させることができ、その結果、完成ガス拡散電極層の気孔率、伝導度、および疎水性は、実際にガス拡散層の厚さ全体にわたり充填物質によって達成目標として示されるように調整することができる。

本発明による導電性、疎水性、およびガス透過性を有する少なくとも1つのガス拡散層を含むガス拡散電極をつくるためには、まずたとえば炭素（たとえばカーボンブラック）、または水に不溶または極めて極く僅かしか溶けずしかも酸化感度（*oxidationsempfindlichkeit; oxidation sensitivity*）の低い、金属、たとえばTi、Au、Pt、Ag、またはNiを含む好ましくは粉末状の導電性物質、および少なくとも1種の液体（たとえば水または低級（ $C_1-C_4$ ）アルコール類）から懸濁液を調製する。用いられる導電性物質の電気的バルク伝導率（*elektrische Bulk leitfähigkeit; electrical bulk conductivity*）はとくには $10\text{ mS/cm}^2$ 以上、好ましくは $100\text{ mS/cm}^2$ 以上である。粒径は、とくには $10\text{ nm}$ から $0.1\text{ nm}$ までの範囲、好ましくは

50 nmから0.05 nmまでの範囲にある。種々の導電性粉末またはステンレス鋼のような導電性物質の合金の粉末の混合物を用いるのが有利であることも証明できる。

表面張力を下げるために、低級アルコール類のような物質（添加剤または洗浄剤）を加えることができる。このような添加剤は導電性物質、たとえばカーボンブラックまたは金属粉の湿潤性を改善し、したがって懸濁液とさらによく混合できるようにするので懸濁液を調製する能力を向上させる。この懸濁液を、複数の該懸濁液を必要とする場合にも、結合剤物質、たとえば過フッ素化ポリマー（フッ素化エチレン-プロピレンコポリマーまたはポリテトラフルオロエチレン）、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルスルホン類、ポリスルホン類、ポリベンズイミダゾール類、ポリフェニレンスルフィド類、ポリイミド、ポリアミドまたはポリフェニレンオキシド類のような熱に安定なポリマーの、少なくとも1種の液体、とくに水、N-メチルピロリドン、ジメチルアセタミド、ジメチルスルホキシド中の少なくとも1種の懸濁液または溶液と激しく混合する。この懸濁液（導電性物質、結合剤物質、および溶剤）のインヘレント粘度は好ましくは5-0.01 dl/gの範囲、とくには2-0.05 dl/gの範囲にある。

ガス拡散層の所望の疎水性に依存して、混合物中に複数の結合剤の使用、たとえば非フッ素化結合剤と組み合わせた過フッ素化ポリマーの追加の使用も可能である。結合剤物質および導電性物質は好ましくは1:100~100:1、とくに好ましくは1:50~50:1の範囲の質量比で用いられる。

前記担体物質は懸濁液混合物で十分に浸漬させるかまたは担体物質を実質的に均質に含浸させるように混合物を均一に担体物質に適用する。このようにして作った未処理のガス拡散層を次いで乾燥し；乾燥に必要な温度は使用する液体の種類ならびに使用する担体物質および結合剤の種類による。一般に室温を上回る温度、たとえば80℃を上回る温度における乾燥が有利であり、乾燥は空气中または不活性ガス雰囲気中で行うことができる。担体物質の含浸および乾燥は一度以上繰り返すことができる。このようにして含浸させた担体物質は次に、担体物質と導電性物質と間のみならずの導電性物質自体内の緊密な結合を得るために少なくとも200℃の温度で焼結させる。焼結も同様に空气中または不活性ガス雰



気中

で行うことができる。使用する物質の安定度によっては300℃を上回る温度で焼結するのが好ましい。完成ガス拡散層対使用担体物質の単位面積当たりの重量比は1.05～50の範囲、好ましくは1.2～20の範囲にある。

このようにして得られたガス拡散層はとくに均質、多孔性であるにもかかわらず機械的に極めて安定である。これは担体物質によって与えられる機械的安定作用と導電性物質の含浸によって与えられる伝導率作用とを分離させることによって得られる。調整可能な多孔度によって、ガス拡散層は、必要なガス、とくに空気からの酸素の拡散を通例の黒鉛化布または紙が行うより少ない程度に阻止する。焼結工程によって得られる担体物質と伝導性物質との緊密結合のために、本発明のガス拡散層の伝導率も黒鉛化布または紙の伝導率にも匹敵して、燃料電池や電解セルに用いるのに十分である。導電性物質を含む懸濁液への疎水化剤（たとえばポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素化ポリマーまたはフッ素化エチレン-プロピレンコポリマー）の添加によって、ガス拡散層の横断面全体に極めて均一な疎水化を達成することができる。これはガス拡散層から、したがってガス拡散電極から離れて燃料電池における生成水の改善された輸送をもたらす、したがってガス輸送、とくに空気からの酸素の輸送のさらに改善をもたらす。

完成ガス拡散電極をつくるために、1層以上、好ましくは1～4層の前記ガス拡散層を用いることができる。2層以上の層を用いる場合には、好ましくは高温における圧縮または積層工程によって相互に緊密に結合させるのが好都合である。

前記のようにしてつくったガス拡散電極は、次にたとえば高分子電解質膜型燃料電池に使用することができる。上記の電極は触媒活性層を含有しないので触媒被覆膜とともに用いることができる。しかし別法として、本発明のガス拡散電極を触媒活性層で被覆することもできる。

本発明による触媒層はガス透過性があり、電気伝導率および $H^{+}$ イオン伝導率を有しかつ、いうまでもなく所望の反応を触媒しなければならない。これら諸性質は本発明により、触媒活性層を極めて薄く、好ましくは1～100  $\mu m$ 、好ま

しくは3～50  $\mu\text{m}$ の厚さを有するようにつくるときに得られる。

この層は、a) 少なくとも1種の触媒活性物質、b) 1種以上の、好ましくはスルホン化ポリ芳香族化合物（たとえばポリエーテルケトン類、ポリエーテルス

ルホン類またはポリフェニレンスルフィド類）、ポリベンズイミダゾール類およびスルホン化過フッ素化ポリマー、たとえばNafion® (DuPont) またはFlemion® (Asahi Glass) からなる群から選ばれる1種

以上のイオン伝導性ポリマー、および、必要ならば、c) 1種以上の疎水性物質、たとえばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ素化エチレンープロピレンコポリマーのようなフッ素化ポリマーまたはポリトリフルオロスチレンのような部分フッ素化ポリマーを含む。イオン導電性ポリマーは適当な溶剤中の懸濁液または溶液の形で処理することができる。

触媒活性物質としては、貴金属触媒が好ましく、とくに触媒活性物質は遷移族VIIIの少なくとも1種の金属、たとえば白金を含む。さらに好ましい物質は遷移族VIIIの1種以上の金属の合金、とくに遷移族IVの元素を含む合金、さらに遷移族VIIIの金属（たとえばPt）の含有量が20～95%、好ましくは30～90%の範囲にある合金である。

触媒活性物質（触媒）は担持させてもよいし、担持させなくてもよい。担持触媒を用いる場合には、担体物質上の貴金属充填量は1重量%を上回る量、好ましくは2重量%を上回る量である。触媒活性層中の極めて好ましい貴金属充填量はガス拡散電極中1  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 未満、好ましくは0.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 未満、とくに好ましくは0.3  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 未満である。触媒活性物質対イオン導電性ポリマーの質量比は典型的には1:100～100:1の範囲、好ましくは1:10～20:1の範囲にある。

担持触媒を用いるときには、担体物質として炭素を用いるのが好ましい。触媒の炭素担体は導電性で多孔質であるので、触媒層の十分な伝導率およびガス透過率が確実に得られる。プロトン導電性ポリマーは同時に層の結合剤として働く。本発明による薄い層の厚さは短い輸送経路、したがって必要なすべての物質、すなわち電子、 $\text{H}^+$ イオンおよびガスに対して低い輸送抵抗を保証する。

本発明によれば、ガス拡散電極は1つの表面において次のように、すなわち触媒活性物質、たとえば80%の炭素（カーボンブラック）上の20%のPtを、溶解または懸濁させた1種以上のイオン導電性ポリマー（イオノマー）と激しく混合した触媒活性層で被覆する。使用可能なイオン導電性ポリマーはすでに例と

して先に述べた。適当な懸濁媒質はとくに水およびアルコール類、とくにC<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>アルコール類、またはこれらの混合物である。イオノマーおよび触媒を含む懸濁液は、必要ならば適当な液体、たとえば水で希釈することができる。触媒およびイオノマーを含む懸濁液は、たとえば吹付け、印刷、または刷毛塗りによってガス拡散電極のシート状面に適用し、次いで適用した層を乾燥する。懸濁液を適用する前に懸濁媒質混合物の一部、たとえばアルコール類の一部を、好ましくは少し高い温度で蒸発させるのが通常有利である。この工程は、懸濁液中に存在する触媒及びイオノマー成分が実質的にガス拡散層表面だけを湿潤させるが、ガス拡散層内部には浸透しないように、懸濁液の表面張力を調整することを可能にする。触媒活性層の内部拡散をさらにできるだけ少なくするためには、ガス拡散層をあらかじめ液体、たとえば水またはアルコールで含浸させて細孔を充満させ、て溶液の浸透を阻止することができる。

このようにして適用された層をつぎに乾燥する。適用される触媒活性層の乾燥工程は通常10℃～250℃、好ましくは15℃～200℃、特に好ましくは15℃～150℃の温度で行われる。乾燥は空気中で行うことができるが、たとえば窒素または貴ガスのような他の乾燥媒質を用いることもできる。

触媒活性層のとくに良好な付着は、適用および乾燥の工程を一度以上繰り返す時に得られる。触媒活性層は必ずしもガス拡散層上の全面積にわたって均一な厚さを有する必要はないどころか、層の厚さがいたるところで同じでない場合には、これによって電極全体の粗さが減少することができるので、有利となる場合さえもある。触媒活性層は厚さ全体にわたって必ずしも均一な組成を有する必要はないどころか、次の層に垂直な電気伝導性およびイオン導電性物質の濃度勾配があるならば通常さらに好ましい。とくに触媒活性層を複数の工程で適用する場合には、触媒活性物質の種々な適当の濃度を選択することによって、触媒活性物質

の濃度が担体物質からの距離の大きくなるにつれて触媒と垂直方向に減少し、かつイオン導電性ポリマーの濃度が増大し、すなわちガス拡散層との界面における濃度が触媒および電子導電体に富むが、あとでプロトン導電性膜と結合し電極と膜との結合を最適にする電極自由表面濃度がイオノマーに富む層を容易に得ることができる。

電子導電体、触媒、およびイオン導電性ポリマーのこのような分布は、触媒活性層中の電子およびイオンの必要な種々の濃度に整合させるという点でも有利である。アノードを調べると、たとえばガス拡散層から触媒活性層に移行する燃料ガスは触媒活性層に行く途中の触媒上で大部分イオン化され、その結果イオン濃度、したがって膜に近い触媒活性層の領域におけるイオン導電性物質に対する要望は炭素繊維不織布に隣接する領域におけるよりも大きい。他方、電子の濃度、したがって電子導電体に対する必要性は膜に近い領域では小さい。なぜなら、遊離する全数の電子はこれら領域を通らないで、中性のテールガス (Rest gases; tail gases) のイオン化において遊離した電子だけが依然としてそれぞれの領域に存在するからである。同様に、カソードの触媒活性層においては、触媒活性層に行く途中における電子の取込みによって酸化ガスは大部分イオン化され、その結果、この場合にもまた、膜に近い領域では、膜から遠い領域よりもイオン濃度が高く、電子濃度が低い。

触媒活性層を被覆する本発明の方法は任意の無触媒のガス拡散電極、とくに本発明のガス拡散電極に用いることができる。

本発明のガス拡散電極は、触媒活性層とは反対側において導電性メッシュによって機械的に補強することができる。適当なメッシュは金属メッシュのみならずポリエステル類、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルスルホン類、ポリスルホン類のようなポリマーまたは100℃を上回る連続使用温度を有する他のポリマーでつくった金属被覆メッシュである。メッシュまたはコーティングに適する金属はPt、Au、Ag、Niのような貴金属またはステンレス鋼または炭素である。貴金属またはニッケルの保護被覆を使用する場合には、金属メッシュは鋼のような低価格の物質でつくることができる。本発明の目的にとくに適するメッシ

メッシュは、メッシュ開口が0.4~0.8mm、ワイヤの厚さが0.12~0.28mmで、好ましくはニッケル製のスクエアメッシュウーブンメッシュ (Quadratmaschengewebe; square-mesh woven meshes) である。ニッケルは、燃料電池における条件下で化学的に不活性であり、ガス拡散電極に対して十分低い接合抵抗を有するという点で好ましい物質である。燃料電池を集積させるとき、メッシュはガス拡散電極の膜から離れた側に取り付け

る。その機能は、ガス拡散電極の全域にわたり十分均一にガスを分布させるのに十分で、同時に膜に対して一様に電極を押し付けるのに十分な、ガス拡散電極に対する接合抵抗の小さい電流の取出しを確実に行うことである。

必要ならば、1つ以上のガス拡散層を組み合わせて1つのガス拡散電極とすることができる。相互に積み重ねられた2つ以上の前記ガス拡散層の使用は、たとえば集電装置のメッシュおよび/または部品、たとえばバイポーラ板を膜の中まで押し込んで膜を損傷する危険を減少させる。典型的には電極サイド当たり合計2つか3つの含浸ガス拡散層を互いに結合させる。5つ以上の積重ねガス拡散層の使用はもはや十分とはいえないガス拡散を生じることがあり、燃料電池の出力の低下をもたらす。ガス拡散層相互の良好な付着を達成するためには、所望の数のガス拡散層を、最高500バールの圧力および最高400℃の温度を用いて相互に圧縮させることができる。好ましい条件は200バールまでの圧力および200℃までの温度である。このようなガス拡散層の1つの面の触媒による被覆は、圧縮によって個々の層間の緊密な結合を形成させた後に行うのが最もよい。

1つ以上の本発明のガス拡散電極を高分子電解質膜と組み合わせて膜-電極ユニット (Membran-Elektrodeneneinheit; membrane-electrode unit) を形成させることができる。高分子電解質膜としては任意の膜を用いることができる。これら膜の例はNafion® (DuPont)、Flemion® (Asahi Glass)、Gore-Select® (W. L. Gore & Assoc.)、または、たとえば次の出

版物に記載されている膜である：「New Materials for Fuel Cell Systems」、Proceedings of the 1st International Symposium on new materials for fuel cell systems, Montreal, Quebec, Canada, July 9-13, 1995, Les Editions de l'Ecole Polytechnique de Montreal, pp. 74-94。とくに興味があるのはフッ素含量を有しない膜であって、環境の点で一連の利点を示すからである。膜-電極ユニットを最適に生成させるためには、触媒活性層を作るために用いられるイオノマー

が、できるならば、たとえばスルホン化ポリエーテルケトンの非フッ素化膜に結合させるために膜に調和する (matched) 種類のものである必要があり、また触媒活性層中に存在するイオノマーはスルホン化ポリアリーレンである必要がある。過フッ素化膜を用いる場合には活性層にも過フッ素化イオノマーを使用する。しかし、触媒活性層中および膜中のイオノマーの他の組合せが良好な膜-電極ユニットをもたらす。ガス拡散電極が触媒活性層を有するか否かによって、両部分が当然その表面に触媒層を有することもでき、したがって触媒層中に結合がさらに確立される場合には触媒層の有無に関係なく膜を使用することができる。膜-電極ユニットをつくるためには、1つ以上の含浸ガス拡散層でつくることができるガス拡散電極をH<sup>+</sup>形の高分子電解質膜の一方の側に置き次いで最高500バールの圧力および最高250℃の温度で押し付ける。好ましい条件は300バールまでの圧力および200℃までの温度である。ガス拡散電極が触媒活性層を含む場合には、触媒活性層を膜と接触させるように膜を押し付ける。膜両面の電極と膜との接触はこのようにしてもたらされる。好みの問題として逐次または同時に電極を膜に接触させることができる。

膜-電極ユニットをつくるためには、ガス拡散層と膜との間の触媒活性層が全く同じに作られるかまたは異なる組成を有することができる。純水素（純度>99.9%）を用いる場合には、アノード側の触媒含量をカソード側よりも著しく低いように選ぶことができる。燃料電池を純水素以外の燃料を用いて操作する場

合には、異なる触媒活性層の選択がとくに関心事である。さらに、アノードに、CO許容度の大きな触媒、たとえばPtとRuとの合金を含む触媒を用いるのが望ましい。この場合にもアノードとカソードに対して異なる触媒含量とするのが適切である。前記工程における緊密結合の確立は、単純な締結と比べて、膜上の触媒活性層とガス拡散層との間、またはガス拡散層上の触媒活性層と膜との間の電気的接触を著しく改善する結果、燃料電池に於ける膜-電極ユニットの性能を向上させる。高分子電解質膜型燃料電池に膜-電極ユニットを取付ける前に、膜から離れて面している側にメッシュを取付けることによってガス拡散電極を補強することができる。

本発明のガス拡散電極は、公知のガス拡散電極と比べて表面電気抵抗がとくに小さく、 $100\text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $60\text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下の範囲にある。

本発明のガス拡散電極を含む燃料電池のとくに好ましい態様を図1に示す。アノード1およびカソード1'は含浸炭素繊維不織布3および3'によって形成される。アノード1およびカソード1'はそれぞれ高分子電解質膜5に面する側に触媒層4または4'を有する。アノード1およびカソード1'は高分子電解質膜5と共に膜-電極ユニット6または6'を形成する。膜から離れている側においてアノード1およびカソード1'はそれぞれ導電性メッシュ2および2'で補強される。バイポーラ板7および7'はそれぞれアノードおよびカソード側の電池外側を形成する。

本発明のガス拡散電極を含む膜-電極ユニット(MEUs)は燃料電池のあらゆる操作条件下で適切であり、すなわち過圧があろうとなかろうと高低いずれのガス流量及び $100^\circ\text{C}$ までの温度において膜-電極ユニットを使用することができる。水素および空気を用いる操作における典型的な出力密度は、操作条件にもよるが最高 $900\text{ mW}/\text{cm}^2$ であり、水素及び酸素を用いる操作では最高 $1.8\text{ W}/\text{cm}^2$ でさえある。

本発明のガス拡散電極の製造および性質についての実施例。

実施例1：

45 gのカーボンブラック (Vulcan XC72®) を450 mlの水お

よび495 mlのイソプロパノールに懸濁させる。この懸濁液を37.17 gのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 懸濁液 (Hostafilon®繊維の60%水性懸濁液、Hoechst AG製、製品番号TF5032) と激しく混合する。得られた混合物を炭素化炭素繊維不織布 ( $30 \text{ mg/m}^2$ ) 上に均一に塗装し、ついでその不織布を約70℃で乾燥する。塗装及び乾燥を2度繰り返す。最後の乾燥後、含浸炭素繊維不織布を400℃で約15分間焼結する。これによってVulcan XC72とHostafilonとの総厚さ及び総面積にわたり実質的に均一に含浸される炭素繊維不織布が得られる。

触媒活性層によるガス拡散電極の被覆:

炭素担体上の0.6 gの貴金属触媒 (20% Pt、80% C) を5%濃度のNafion®溶液 (低級アルコール類と水に溶解したNafion) 4.0 gおよび水10.0 gと激しく混合する。この懸濁液の表面張力を高めるために、次いで2 gのアルコール類を50℃で蒸発させる。次に懸濁液を含浸炭素繊維不織布に吹き付けた後80℃で乾燥する。吹き付け及び乾燥を2度繰り返す。これによって触媒で被覆され、約 $0.2 \text{ mg/cm}^2$ のPt充填量を有するガス拡散電極が得られる。

NAFION115®膜を有するMEUの製造:

H<sup>+</sup>形のNafion115®膜を有し、ただし予備調整を行わない膜-電極単位 (MEU) を上記の電極、膜、及び別の上記電極からなるサンドイッチを構築することによって製造する。つぎにこのサンドイッチを130℃の温度で90秒間250バールで押し付けることにより緊密結合が得られる (MEU)。

燃料電池内のMEUに関する結果:

このようにして製造したMEUの性能を試験電池において検討した。燃料電池は次の条件で作動させた: H<sub>2</sub>ゲージ圧0.5バール (加湿せず)、空気ゲージ圧約60ミリバール (空気指数 (air index) 16、空気は加湿する)。電池の温度は65℃であった。導電体としてNiメッシュを使用する。膜が高伝導率に必要な量の水を膜が蓄積する間のならし運転後に次の性能データが得ら



れる。

電圧 (mV)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
1002	0	0
750	208	151
700	300	210
600	563	338
500	700	350

#### 実施例 2 :

実施例 1 と同様ではあるが、40  $\mu$ m の厚さ（乾燥状態で測定）および 1.46 ミリモルまたは  $H^+$  / g のイオン交換当量を有するスルホン化ポリエーテルエーテルケトンケトン（PEEK）を用いるガス拡散層の製造。製造後膜を脱イ

オン水中で 2 時間煮沸した後外界条件で再び乾燥した。その結果膜は設置中に概ね乾燥した。実施例 1 からの電極を膜の両側に置いた後室温で押し付けて MEU をつくった。MEU を試験電池内に設置してつぎの試験条件で操作した：電池温度 80℃、 $H_2$  ゲージ圧 < 100 バール、80℃ で加湿、フロー 2、空気ゲージ圧 < 100 ミリバール、空気指数 5.5、80℃ で加湿。

つぎの性能データを得ることができた。

電圧 (mV)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
980	0	0
750	132	99
700	240	168
600	520	312
500	710	355

#### 実施例 3（比較例） :

実施例 1 または 2 に記載したと同様につくった 4 層のガス拡散層を燃料電池のセルブロック（cell block）内に面積が 12 cm<sup>2</sup> の円形シートとして取付けた。次いでガス拡散層に 1 A/cm<sup>2</sup> の電流を供給して、セルブロック前後の電圧効果を測定した。約 10 バールの圧力で部品を相互に押し付けるとき

セルブロックに対する接合抵抗を含むガス拡散層の表面抵抗は  $40 \text{ m}\Omega / \text{cm}^2$  である。

出発物質として使用した未変性成炭素繊維不織布を用い同一条件でこの実験を繰り返した。未処理炭素繊維不織布層の抵抗は  $330 \text{ m}\Omega / \text{cm}^2$  であり、したがって本発明によってつくったガス拡散層の抵抗の約8倍以上であった。

#### 実施例4：

単位面積当たりの重量が  $30 \text{ g} / \text{m}^2$  で、ガス拡散電極の機械的安定化処理としての直径が  $12 \mu\text{m}$  の個々のガラス繊維を有するガラス繊維不織布の使用。ガラス繊維不織布の表面抵抗は  $100 \text{ k}\Omega / \text{cm}^2$  よりも大きい。電極を作るためにガラス繊維不織布を有する2つのガス拡散層を使用した。個々のガス拡散層の製造は実施例1と同様に行う、すなわちガラス繊維不織布をその厚さ全体にわたりカーボンブラック／PTFEの懸濁液で出来るだけ均一に含浸させ、乾燥させた後焼結する。懸濁液に用いた配合及び処理の工程は実施例1と同様である。つ

いで完成ガス拡散電極の一方の側に実施例1と同様に触媒活性層を設ける。触媒活性層の白金含量は  $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$  である。

ガス拡散電極の表面抵抗は  $80 \text{ m}\Omega / \text{cm}^2$ 、すなわちガラス繊維単独の抵抗よりも  $10^6$  倍以上小さい。MEUをつくるために、このようにしてつくった2つのガラス繊維電極をGore Select<sup>®</sup>膜 ( $40 \mu\text{m}$ ) (W. L. Gore & Assoc. 製) とともに  $90^\circ\text{C}$  において80バールで押し付けてMEUをつくった。

つぎに実施例1の条件でMEUの性能を検討した。この結果はつぎのデータを示した。

電圧 (mV)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
980	0	0
750	263	196
700	371	260
650	500	325
550	750	412

## 実施例5：

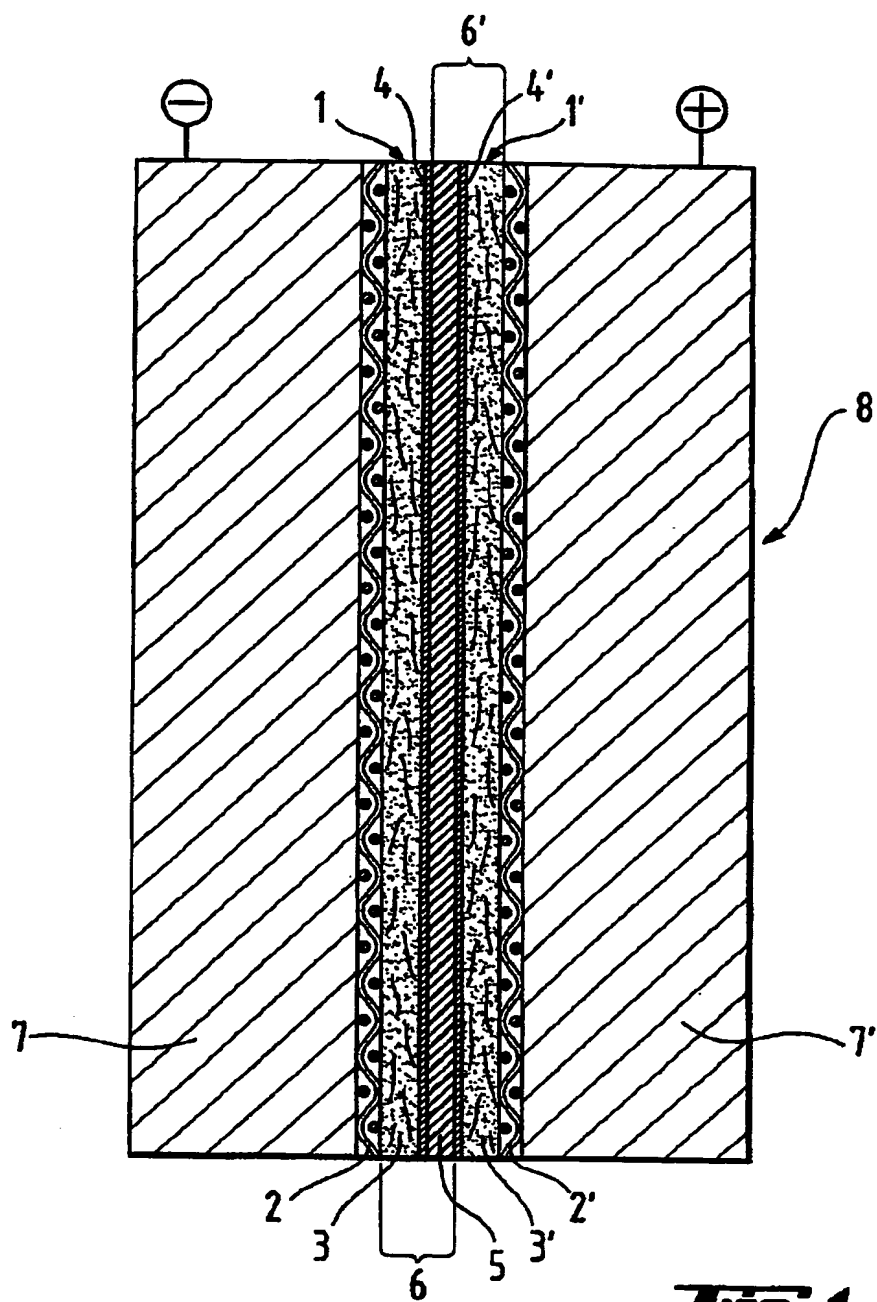
この場合には使用した膜厚が僅か25  $\mu\text{m}$ である以外は実施例2と同様の方法を用いるMEUの製造。このMEUを次の条件で検討した：

電池温度：50℃、水素及び酸素は3バール絶対圧および約2の流量（flow）における使用。H<sub>2</sub>およびO<sub>2</sub>の加湿装置は、ガスが水蒸気で僅か約30%飽和するように外界温度、すなわち22℃で操作した。この結果はつぎのデータを示した。

電圧 (mV)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
980	0	0
750	374	281
700	580	406
600	1000	600
500	1395	697

この場合に、たとえば700 mVにおいて認められる出力は低加湿度においては長時間の間維持することができた。

【図 1】

**Fig. 1**

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成9年11月26日（1997. 11. 26）

【補正内容】

請求の範囲

1. 導電性、疎水性、およびガス透過性を有する少なくとも1層のガス拡散層を含むガス拡散電極であって、該ガス拡散層が $10\text{ mS/cm}$ 以上のバルク伝導率を有する少なくとも1種の導電性物質を含浸させた機械的に安定な担体物質を含み、機械的に安定な該担体物質が単位面積当たり $150\text{ g/m}^2$ 未満の重量を有し、かつ該ガス拡散電極が $100\text{ m}\Omega\times\text{cm}^2$ 以下の表面電気抵抗を有するガス拡散電極。

2. 該ガス拡散電極が少なくとも1層のガス拡散層を含み、その層中において機械的に安定な該担体物質が不織布、織布、または紙である請求項1記載のガス拡散電極。

3. 該機械的に安定な該担体物質が、炭素繊維、ガラス繊維、または有機ポリマーを含む繊維を含む請求項2記載のガス拡散電極。

4. 該担体物質が20～99.9%の範囲にある開放気孔率を有する請求項1ないし3のいずれかに記載のガス拡散電極。

5. 該導電性物質が炭素および／または金属を含む請求項1～4のいずれかに記載のガス拡散電極。

6. 1～4層のガス拡散層を含む請求項1～5のいずれかに記載のガス拡散電極。

7. 触媒活性層を含む請求項1～6のいずれかに記載のガス拡散電極。

8. 該触媒活性層が

- a) 少なくとも1種の触媒活性物質および
- b) 1種以上のイオン導電性ポリマーおよび／または
- c) 1種以上の疎水性物質

を含む請求項7記載のガス拡散電極。

9. 該触媒活性物質が、遷移族VIIIの少なくとも1種の金属、または遷移族VIIの1種以上の金属ととくに遷移族IVの金属との合金である請求項8記載のガス

拡散電極。

10. 触媒活性物質対イオン導電性ポリマーの質量比が  $1:100 \sim 100:$

1 の範囲にある請求項 8 または 9 のいずれかに記載のガス拡散電極。

11. 該担体物質からの距離が大きくなるにつれて、該触媒層に対して垂直方向の該触媒活性物質濃度が減少し、かつ該イオン導電性ポリマー濃度が増大する請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載のガス拡散電極。

12. 導電性メッシュによって機械的に補強される請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のガス拡散電極。

13. 該導電性メッシュが金属メッシュであるかまたは金属被覆ポリマーを含む請求項 12 記載のガス拡散電極。

14. 導電性、疎水性、およびガス透過性を有する少なくとも 1 層のガス拡散層を含むガス拡散電極を製造する方法であって、その方法が下記の

- a) 導電性物質及び少なくとも 1 種の液体を含む懸濁液を調製し、
- b) 結合剤物質および少なくとも 1 種の液体から 1 種以上の懸濁液または溶液を調製し、
- c) 工程 a) で調製した該懸濁液と工程 b) で調製した少なくとも 1 種の懸濁液とを激しく混合し、
- d) 機械的に安定な担体物質に工程 c) で調製した該混合物を含浸させ、
- e) 該含浸担体物質を乾燥し、
- f) 該含浸担体物質を少なくとも  $200^{\circ}\text{C}$  の温度で焼結する

工程を含み、さらに機械的に安定な該担体物質が単位面積当たり  $150\text{ g/m}^2$  未満の重量を有し、かつ該ガス拡散電極が  $100\text{ m}\Omega \times \text{cm}^2$  以下の表面電気抵抗を有する方法。

15. 該導電性物質が  $10\text{ mS/cm}$  以上のバルク伝導率を有する請求項 14 記載のガス拡散電極の製造法。

16. 該ガス拡散電極が少なくとも 1 層のガス拡散層を含み、その層中において機械的に安定な該担体物質が不織布、織布、または紙である請求項 14 または 15 記載のガス拡散電極の製造法。

17. 該工程 d) および e) を一回以上繰り返す請求項 14～16 のいずれかに記載のガス拡散電極の製造法。

18. 1層以上の焼結ガス拡散層を最高 500 バールの圧力および最高 400℃の温度で相互に押し付ける請求項 14～17 のいずれかに記載のガス拡散電極の製造法。

19. 工程 a) で調製した該懸濁液が該表面張力を低下させる物質を含む請求項 14～18 のいずれかに記載のガス拡散電極の製造法。

20. 該結合剤物質と該導電性物質とを 1:100～100:1 の質量比で使用する請求項 14～19 のいずれか 1 に記載のガス拡散電極の製造法。

21. ガス拡散電極の 1 つの表面に触媒活性物質を被覆する方法であって、請求項 1～13 のいずれかに記載のガス拡散電極を使用し、かつ該被覆法が次の a) 少なくとも 1 種の触媒活性物質と、溶解または懸濁させた 1 種以上のイオン

伝導性ポリマーとを激しく混合し、

b) 工程 a) で調製した該懸濁液を該ガス拡散電極の 1 つの表面に適用し、

c) 適用した該層を乾燥する

工程を含む方法。

22. 工程 a) で調製した該懸濁液の適用前に該懸濁液の一部を蒸発させる請求項 21 記載の方法。

23. 該工程 b) および c) を一回以上繰り返す請求項 21 または 22 記載の方法。

24. 異なる濃度の触媒活性物質およびイオン導電性ポリマーを有する複数の懸濁液を連続した層に使用する請求項 21～23 のいずれかに記載の方法。

25. アノード、カソード、およびアノードとカソードとの間に配設されるポリマー電解質膜を含み、さらに該電極の少なくとも 1 つが請求項 1～13 のいずれかに記載のガス拡散電極である膜-電極ユニット。

26. 燃料電池または電解セルにおける請求項 1～13 のいずれかに記載のガス拡散電極の使用。

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 96/05206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	H01M8/10	H01M4/86 H01M4/96 H01M4/88
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 577 291 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 5 January 1994  see column 6, line 47 - column 7, line 46 see column 9, line 54 - column 10, line 42; claim 1	1-3, 6-11, 20, 21, 24, 25, 29, 30
Y	---	5, 12, 16-18, 20-24, 25-28
X	US 5 399 184 A (HARADA HIROYUKI) 21 March 1995  see example 5	1-3, 6, 8-10, 29, 30
Y	---	16-18, 23
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of making of the international search report
21 March 1997		07.04.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  D'hondt. J



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 96/05206

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 804 592 A (VANDERBORGH NICHOLAS E ET AL) 14 February 1989 see column 8, line 13 - column 9, line 46; claims 11,12 ---	5,12,24, 27,28
Y	FR 2 258 007 A (UNITED AIRCRAFT CORP) 8 August 1975 see page 3, line 34 - page 4, line 24 ---	5,20,22, 26
Y	EP 0 176 831 A (ELTECH SYSTEMS CORP) 9 April 1986 see page 8, last paragraph; claims 1,2 ---	21
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9437 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 94-297348 XP002027843 & JP 06 223 835 A (EQUOS RES KK) , 12 August 1994 see abstract & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 586 (E-1627), 9 November 1994 JP see abstract ---	1,6,8,30
X	GB 2 000 363 A (ELECTROCHEM ENERGIECONVERSIE) 4 January 1979 see page 1, line 94 - line 111; claims 1,3,4,7 see page 3, line 19 - line 32 ---	1,6,13, 14,30
X	EP 0 560 295 A (HITACHI LTD) 15 September 1993 see page 8, line 26 - line 37 ---	24,26,27
X	FR 1 542 346 A (YARDNEY INTERNATIONAL CORP) 11 October 1968 see page 2, right-hand column, last paragraph - page 3, left-hand column, paragraph 3; claims 26-31; figures 1-3 see page 4, left-hand column, paragraph 7 ---	1,5,6,8, 13,14
P,X	EP 0 687 023 A (VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNO) 13 December 1995 cited in the application  see claims 1,2,6-10 see page 3, line 41 - page 4, line 32; example 1 ---	1-3,6, 8-11, 16-18, 21, 23-25, 27,29,30

-/--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 96/05286

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	US 5 521 020 A (DHAR HARI P) 28 May 1996  see column 5, line 25 - line 47; claims 1-6,10,18; figure 2 see example 1	1-3, 8-11, 24-27, 29,30
A	EP 0 298 690 A (ALCAN INT LTD) 11 January 1989 see claims 1,2,6; figure 6 -----	2,13,14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter: nat Application No

PCT/EP 96/05206

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0577291 A	05-01-94	AU 4137293 A	23-12-93
		CA 2098800 A	21-12-93
		JP 6052862 A	25-02-94
		US 5501915 A	26-03-96
-----			
US 5399184 A	21-03-95	JP 6020709 A	28-01-94
		JP 6020710 A	28-01-94
-----			
US 4804592 A	14-02-89	CA 1307819 A	22-09-92
		DE 3835336 A	27-04-89
		JP 1143151 A	05-06-89
-----			
FR 2258007 A	08-08-75	US 3912538 A	14-10-75
		AU 7649474 A	17-06-76
		BR 7500188 A	04-11-75
		CH 579829 A	15-09-76
		DE 2500302 A	17-07-75
		JP 50101837 A	12-08-75
		NL 7500460 A	17-07-75
		SE 7500243 A	16-07-75
-----			
EP 0176831 A	09-04-86	US 4615954 A	07-10-86
		CA 1261915 A	26-09-89
		DE 3566196 A	15-12-88
		JP 61084387 A	28-04-86
-----			
GB 2000363 A	04-01-79	NL 7706998 A	28-12-78
		BE 868386 A	27-12-78
		CA 1105990 A	28-07-81
		DE 2827971 A	18-01-79
		FR 2395615 A	19-01-79
		JP 54018048 A	09-02-79
		SE 7807135 A	25-12-78
		US 4237195 A	02-12-80
-----			
EP 0560295 A	15-09-93	JP 5251086 A	28-09-93
		DE 69302931 D	11-07-96
		DE 69302931 T	10-10-96
		US 5500292 A	19-03-96
-----			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/05206

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1542346 A		NONE	
EP 0687023 A	13-12-95	BE 1008455 A	07-05-96
		WO 9534098 A	14-12-95
		CA 2151104 A	08-12-95
		JP 9501541 T	10-02-97
		US 5561000 A	01-10-96
US 5521020 A	28-05-96	NONE	
EP 0298690 A	11-01-89	US 4885217 A	05-12-89
		AU 610039 B	09-05-91
		CA 1307316 A	08-09-92
		CN 1031158 A	15-02-89
		DE 3871264 A	25-06-92
		JP 1033851 A	03-02-89
		US 4906535 A	06-03-90
		US 5032473 A	16-07-91

## フロントページの続き

- (72)発明者 シュヴェジンガー, トマス  
ドイツ連邦共和国デー—94356 キルヒロ  
ート, ツーア, フェーレ 8
- (72)発明者 ルーカス, クリスティアン  
ドイツ連邦共和国デー—82152 プラネッ  
ク, プラネッガーシュトラーセ 11アー
- (72)発明者 フランク, ゲオルク  
ドイツ連邦共和国デー—72074 チュービ  
ンゲン, シュトイダッハ 164
- (72)発明者 デッカーズ, グレゴール  
ドイツ連邦共和国デー—65929 フランク  
フルト, ヨハネスアレー 41
- (72)発明者 ゾクツカーグート, トマス  
ドイツ連邦共和国デー—65719 ホフハイ  
ム, ソフィー—ラインハイマー—シュトラ  
ーセ 12
- (72)発明者 ベンゼル, ハラルト  
ドイツ連邦共和国デー—65529 ヴァルデ  
ムズ, ホフガッセ 4アー
- (72)発明者 クナウフ, リュディガー  
ドイツ連邦共和国デー—65719 ホフハイ  
ム, イム・オーバーガルテン 11